

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application: January 12, 2001.

Application Number: Patent Application No. 004550/2001

Applicant(s): Nihon Shinku Gijutu Kabushiki Kaisha

February 9, 2001

Sealed by  
Commissioner,  
Patent Office      Kohzou OIKAWA

Patent Application Certificate No.2001-3007087

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 2月 4日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-028001

出 願 人

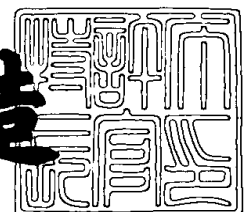
Applicant (s):

日本真空技術株式会社

2001年 1月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3113515

【書類名】 特許願

【整理番号】 990592

【提出日】 平成12年 2月 4日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 31/04

H01J 1/30

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東光台 5 - 9 - 7 日本真空技術株式  
会社 筑波超材料研究所内

【氏名】 村上 裕彦

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東光台 5 - 9 - 7 日本真空技術株式  
会社 筑波超材料研究所内

【氏名】 平川 正明

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東光台 5 - 9 - 7 日本真空技術株式  
会社 半導体技術研究所内

【氏名】 田中 千晶

【特許出願人】

【識別番号】 000231464

【住所又は居所】 神奈川県茅ヶ崎市萩園 2 5 0 0 番地

【氏名又は名称】 日本真空技術株式会社

【代理人】

【識別番号】 100060025

【住所又は居所】 東京都港区新橋 2 丁目 1 6 番 1 号ニュー新橋ビル 7 0 3

【弁理士】

【氏名又は名称】 北村 欣一

【選任した代理人】

【識別番号】 100082315

【住所又は居所】 東京都港区新橋2丁目16番1号ニュー新橋ビル70  
3

【弁理士】

【氏名又は名称】 田代 作男

【選任した代理人】

【識別番号】 100092381

【住所又は居所】 東京都港区新橋2丁目16番1号ニュー新橋ビル70  
3

【弁理士】

【氏名又は名称】 町田 悦夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100106105

【住所又は居所】 東京都港区新橋2丁目16番1号ニュー新橋ビル70  
3

【弁理士】

【氏名又は名称】 打揚 洋次

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012449

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9806324

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 グラファイトナノファイバー、電子放出源及びその作製方法、並びに該電子放出源を有する表示素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 先端の切られたアイスクリームコーン形状を有するグラファイトナノファイバー結晶が積層されてなる円柱状構造を有するグラファイトナノファイバーであって、その中心に存在する貫通空隙が中空であるか又はアモルファスカーボンで充填されており、また、直径が 1 0 n m ~ 6 0 0 n m であることを特徴とするグラファイトナノファイバー。

【請求項 2】 電極基板表面上に、又はパターニングされた電極基板表面のパターン化部分の上に設けられた炭素膜からなる電子放出源であって、

該炭素膜が、先端の切られたアイスクリームコーン形状を有するグラファイトナノファイバー結晶が積層されてなる円柱状構造を有するグラファイトナノファイバーであって、その中心に存在する貫通空隙が中空であるか又はアモルファスカーボンで充填されており、また、直径が 1 0 n m ~ 6 0 0 n m であるグラファイトナノファイバーからなることを特徴とする電子放出源。

【請求項 3】 前記炭素膜を成膜するための電極基板が、N i、F e、C o、又はこれらの金属を少なくとも 1 種類含む合金からなるものであることを特徴とする請求項 2 記載の電子放出源。

【請求項 4】 熱 C V D 法により、炭素含有ガス及び水素ガスを用いて、N i、F e、C o 又はこれらの金属の少なくとも 1 種を含む合金からなる電極基板表面上に、又はパターニングされた該電極基板表面のパターン化部分の上にグラファイトナノファイバー結晶を成長せしめて、先端の切られたアイスクリームコーン形状を有するグラファイトナノファイバー結晶が積層されてなる円柱状構造を有するグラファイトナノファイバーであって、その中心に存在する貫通空隙が中空であるか又はアモルファスカーボンで充填されており、また、直径が 1 0 n m ~ 6 0 0 n m であるグラファイトナノファイバーの成長層を得ることを特徴とする電子放出源の作製方法。

【請求項 5】 請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のグラファイトナノファイバ

一の粉末を溶剤に分散させて調製したペーストを電極基板上に塗布することによって、又は該粉末を溶液に分散させて調製した分散溶液に電極基板を浸し、電着法によって、該グラファイトナノファイバーを電極基板に付着せしめて電子放出源を作製することを特徴とする電子放出源の作製方法。

【請求項6】 所定形状にパターニングされた複数の透明導電膜と、該透明導電膜上に形成された発光体と、請求項2又は3記載のグラファイトナノファイバーからなる炭素膜がパターニングされた電極基板表面のパターン化部分に設けられた電子放出源とを有する表示素子であって、該炭素膜と該発光体とが対向配置されており、該炭素膜と該透明導電膜とを選択して電圧を印加すると、該炭素膜から電子が放出されて、該発光体の特定の部分のみが発光するように構成されていることを特徴とする表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、グラファイトナノファイバー、電子放出源及びその作製方法、並びに該電子放出源を有する表示素子に関し、特に、ディスプレイ用途のための電子放出源に応用されるグラファイトナノファイバー、該グラファイトナノファイバーを設けてなる電子放出源及び熱CVD法による該電子放出源の作製方法、並びに該電子放出源を有する表示素子に関する。この電子放出源は、その放出電子量が大きいため、FEDの様なフラットパネルだけでなく、従来のCRT電子源に利用することもできる。

【0002】

【従来の技術】

冷陰極源とは、加熱することなしに電子を放出させる電子放出源である陰極を意味する。図1に、代表的な冷陰極源の構成を示す。この場合、円錐状の陰極チップ(W、Mo、Si等からなるチップ)を電極基板上に形成するには、まず基板1上に電極基板(W、MO、Si等からなる金属電極基板)2を設け、この電極基板2上に絶縁物3としての絶縁体膜とゲート電極(W、Mo、Si等からなるゲート電極)4としての金属ゲート膜とを形成し、さらにその上にレジスト膜

を形成してホールパターンをリソグラフィ技術等により作製し、直下の金属ゲート膜および絶縁体膜をエッチングし、電極基板 2 を露出させる。次いで、この電極基板を基板面に対する垂線を中心軸として回転させながら斜め方向から蒸着を行い、円錐状の陰極チップ 5 を得る。例えば、エミッタ材料である Mo の堆積においては、Mo 原子が自ら開口部を徐々にふさぎながらホール内に堆積するように蒸着方向を調整し、その後、剥離膜とともにホール外に堆積した余分な Mo 膜を除去してエミッタを作製する。この方法で作製したエミッタでディスプレイ用途のものは現在  $100\text{ V}/\mu\text{m}$  の電界で駆動するに過ぎない。

## 【 0 0 0 3 】

上記したように、陰極材料として、今まで Si や Mo 等が検討されてきたが、近年、カーボンナノチューブを陰極材料に用いることが検討されている。カーボンナノチューブは、炭素 6 員環を主構造としたらせん構造で形成された円筒形状をもち、極めて微細な、同心円状に円筒が配置された多重構造の黒鉛繊維である。このカーボンナノチューブの性能は、電子放出特性、耐熱性、化学的安定性等の性能において、他の金属材料よりも優れている。カーボンナノチューブは、通常、アーク放電法、レーザー蒸発法、プラズマ CVD 法等により作製されており、なかでも、マイクロ波 CVD 法を利用したカーボンナノチューブ作製法によれば、特定の基板上に、基板に対して垂直にカーボンナノチューブを成長させることが可能になった。

## 【 0 0 0 4 】

## 【発明が解決しようとする課題】

上記したようにして基板に対して垂直に成長せしめたカーボンナノチューブを含めた従来のカーボンナノチューブからなる冷陰極源（電子放出源）の場合、カーボンナノチューブからの電子放出は、その先端あるいは欠陥箇所から生じるため、CRT 用電子源のように高い電流密度が要求される使用方法には、今のところ応用できないという問題がある。

## 【 0 0 0 5 】

本発明は、上記従来技術の問題点を解消するものであり、カーボンナノチューブでは達成できないか、又は達成が困難である高電子放出密度、低電界電子放出

性能を達成することのできる陰極材料、この陰極材料からなる炭素系電子放出源及びその作製方法、並びに該電子放出源を有する表示素子を提供することを課題とする。

## 【 0 0 0 6 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、高電子放出密度、低電界電子放出性能を有する陰極材料について、鋭意研究・開発を進めてきたが、熱CVD法により炭素含有ガスと水素ガスとを用いて結晶を成長せしめる過程で、従来報告されていない構造を有するグラファイトナノファイバーに優れた電子放出特性があることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【 0 0 0 7 】

本発明のグラファイトナノファイバーは、先端の切られたアイスクリームコーン形状、すなわち截頭円錐形状を有するグラファイトナノファイバー結晶が積層されてなる円柱状構造を有し、その中心に貫通空隙が存在し、この空隙は中空であるか又はアモルファスカーボンで充填されており、また、直径が10nm～600nmである。直径が10nm未満であるものは、今のところ合成できておらず、また、600nmを超えるものは電子放出性能が劣る。このようなグラファイトナノファイバーは、高電子放出特性、低電界電子放出性能等のような優れた電子放出特性を有する陰極材料として有用である。

## 【 0 0 0 8 】

本発明の電子放出源は、電極基板表面上に、又はパターニングされた電極基板表面のパターン化部分の上に設けられた炭素膜からなり、この炭素膜が、前記した構造を有するグラファイトナノファイバーからなるものである。このグラファイトナノファイバーを設けた電子放出源により、高電子放出密度、低電界電子放出性能等の優れた電子放出特性が達成される。この炭素膜は、熱CVD法により、基板の耐熱温度を超えない程度の成膜温度で、一般には1500℃以下の温度で、好ましくは400℃～1000℃の温度で形成される。1500℃を超えると、熱エネルギーのコストがかかるという問題が生じ、400℃未満であるとグラファイトナノファイバーの成長が極端に遅くなるという問題がある。例えば、

ディスプレイ用として用いる場合、ガラス基板の耐熱温度を超えないような温度で、グラファイトナノファイバーを成長させることが必要である。また、該炭素膜を成膜するための電極基板としては、Ni、Fe、Co、又はこれらの金属を少なくとも1種類含む合金からなるものが用いられる。これらの金属にはグラファイトナノファイバーを形成するための触媒作用がある。

#### 【0009】

本発明の電子放出源の作製方法は、熱CVD法により、炭素含有ガス及び水素ガスを用いて、Ni、Fe、Co又はこれらの金属の少なくとも1種を含む合金からなる電極基板表面上に、又はパターニングされた該電極基板表面のパターン化部分の上にグラファイトナノファイバー結晶を成長せしめて、前記した構造を有するグラファイトナノファイバーの成長層を得ることからなる。この成長層を有するものが電子放出源となり、冷陰極源を構成する。

#### 【0010】

本発明によれば、電子放出源はまた、上記したような構造を有するグラファイトナノファイバーの粉末を採取し、この粉末を溶剤に分散させてペーストを調製し、このペーストを電極基板上に塗布することによって、又は該粉末を溶液に分散させて調製した分散溶液に電極基板を浸し、電着法によって、該グラファイトナノファイバーを電極基板に付着せしめて作製することもできる。

#### 【0011】

また、本発明の表示素子は、所定形状にパターニングされた複数の透明導電膜と、該透明導電膜上に形成された発光体と、前記したグラファイトナノファイバーからなる炭素膜がパターニングされた電極基板表面のパターン化部分に設けられた電子放出源とを有する。この表示素子では、該炭素膜と該発光体とが対向配置されており、該炭素膜と該透明導電膜とを任意に選択して電圧を印加すると、該炭素膜から電子が放出されて、該発光体の特定の部分のみが発光するように構成される。

#### 【0012】

#### 【発明の実施の形態】

本発明のグラファイトナノファイバーは、上記したように、截頭円錐形状を有

するグラファイトナノファイバー結晶が多数積層された円柱状構造を有し、その中心に存在する貫通空隙が中空であるか又はアモルファスカーボンで充填されている構造を有するものであり、熱CVD法により、例えば、一酸化炭素、二酸化炭素等のような炭素含有ガス及び水素ガスを用いて、Ni、Fe、Co、又はこれらの金属を少なくとも1種類含む合金からなる金属電極基板上に堆積させることによって調製される。本発明のグラファイトナノファイバーは、従来のカーボンナノチューブと同程度の低印加電圧で、CRT用電子源に使用できる程度まで十分な高電流密度の電子放出を可能にする材料である。

## 【0013】

本発明の截頭円錐形状のグラファイトナノファイバーを堆積させた電子放出源は、上記電極基板を電気炉を備えた熱CVD装置内に設置し、装置内を真空にした後、装置内に炭素含有ガスと水素ガスとを導入し、通常1気圧で、好ましくは上記したように400℃～1000℃の温度で該基板上にグラファイトナノファイバー結晶を成長させることにより作製することができる。

## 【0014】

金属電極基板上に成長せしめたグラファイトナノファイバー成長層は、図2に模式的に示すように、金属電極基板11上に截頭円錐形状を有するグラファイトナノファイバー結晶12が所定の向きに、例えば截頭円錐の先端（頭部）の端縁が電極基板表面上に付着するような状態で、又は截頭円錐の底部の端縁が電極基板表面上に付着するような状態で、又は両方の付着態様が混ざった状態で成長したものであり、積層された円柱状構造を有している。このように積層されたグラファイトナノファイバーでは、その中心に貫通空隙13が存在し、この空隙は中空であるか又はアモルファスカーボンで充填されている。また、積層中に電極基板から生じた基板金属粒子14を一部内包した状態で結晶成長している。金属電極基板上にこのようなグラファイトナノファイバーを成膜することで、炭素系電子放出源からの電界電子放出特性について、高性能化することが可能になった。具体的には、従来のカーボンナノチューブと同程度の印加電圧で、より高電流密度の電子放出が可能になった。図3に示すグラファイトナノファイバーの電子放出の模式図から明らかなように、各々のグラファイトナノファイバー12の端縁

、すなわちグラフェンシートの端から、電界電子放出が生じているものと推測される。図3における符号番号は図2の場合と同じものを示す。

#### 【0015】

本発明において電子放出源を構成する炭素膜は電極基板表面上に成膜されるが、パターニングされた電極基板表面のパターン化部分の上に成膜された炭素膜の場合には、電極基板表面上に公知の感光性樹脂液を塗布して行うフォトリソグラフィ工程によって、又は印刷工程等によって表面に所望のパターニングが施された電極基板を得、次いでこの特定のパターン化部分に上記のようにしてグラファイトナノファイバー結晶を成長させ、所望のパターン形状の炭素膜を成膜して、これを電子放出源とする。

#### 【0016】

また、グラファイトナノファイバーの粉末は、電極基板上に作製されたグラファイトナノファイバー成長層を基板から採取し、回収することにより得られる。本発明によれば、この粉末を、例えば銀ペースト等の導電性ペーストに分散させてペーストを調製し、このペーストを電極基板上に塗布し、乾燥することで、グラファイトナノファイバーを電極基板の所定の場所に付着せしめるか、又は該粉末を公知の導電性溶媒に分散させて調製した分散液に電極基板を浸し、電着法によってグラファイトナノファイバーを電極基板の所定の場所に付着せしめることにより電子放出源である冷陰極源を作製することもできる。このように粉末として取り扱うことで、印刷法や電着法により、目的に応じた所望のパターンを有する電子放出源（冷陰極源）を容易に作製することができる。

#### 【0017】

本発明の表示素子は、上記したような所望のパターン形状を有する炭素膜を有する電子放出源を備えているので、発光体を所望形状にパターニングされた透明導電膜上に形成すれば、目的に応じて、発光体の特定の部分のみを発光させることができる。

#### 【0018】

#### 【実施例】

次に、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって

なんら限定されるものではない。

(実施例 1)

鉄基板を公知の熱 CVD 装置内に設置し、装置内を 1 Pa 程度の真空にした。その後、水素ガスと一酸化炭素との混合ガスを装置内に導入し、1 気圧でガスフローし、電気炉を用いて基板の温度を 650℃にし、この温度で 30 分間反応させたところ、基板上にグラファイトナノファイバー結晶が成長した。その際の一酸化炭素の濃度は、30 vol %であった。熱 CVD 装置から基板を取り出して、得られた試料について、ラマン散乱スペクトルを測定したところ、結晶性グラファイトに特徴的なスペクトルを示し、グラファイト物質が生成したことが確認された。また、この試料について、走査型電子顕微鏡 (SEM) により観測したところ、多数のグラファイトナノファイバーが基板上にカールした状態で成長していることが分かった。このグラファイトナノファイバーを透過型電子顕微鏡 (TEM) により観測したところ、その一本一本の構造は、先端が切られたアイスクリームコーン形状、すなわち截頭円錐形状を有するグラファイトナノファイバー結晶が積層されてなる円柱状構造を有するものであって、その中心には貫通空隙が存在し、この空隙は中空であるか又はアモルファスカーボンで充填されており、また、グラファイト面が電極基板から生じた基板金属粒子を一部内包した状態の円柱状構造になっていることが分かった (図 4)。得られたグラファイトナノファイバーの直径は 10 nm ~ 600 nm の範囲内にあった。

【0019】

次いで、このようにして得られたグラファイトナノファイバー膜からなる電子放出源の特性を測定した。その結果、印加電界が  $1 \text{ V} / \mu\text{m}$  に達したところで電子放出の開始が確認され、その後印加電界を大きくするに従って電子放出量が増加し、 $5 \text{ V} / \mu\text{m}$  で、約  $1 \text{ A} / \text{cm}^2$  に達した。従来技術におけるカーボンナノチューブを用いる針状の電子放出源では、駆動させるのに  $100 \text{ V} / \mu\text{m}$  以上の印加電圧を必要としていたが、本発明の電子放出源では、上記したように非常に小さい印加電圧で大きな電子放出量が得られた。

(実施例 2)

インコネル (Ni-Cr-Fe 合金) 基板を、実施例 1 の場合と同じ熱 CVD

装置内に設置し、装置内を1Pa程度の真空にした。その後、水素ガスと二酸化炭素との混合ガスを装置内に導入し、1気圧でガスフローし、電気炉を用いて基板の温度を650℃にし、この温度で30分間反応せしめたところ、基板上にグラファイトナノファイバー結晶が成長した。その際の二酸化炭素の濃度は、30vol%であった。熱CVD装置から基板を取り出して観測したところ、実施例1の場合と同様にグラファイトナノファイバーが基板上にカールした状態で成長しており、また、このグラファイトナノファイバーの構造も、実施例1の場合と同様であることが分かった。

#### 【0020】

このようにして得られたグラファイトナノファイバー膜から成る電子放出源の特性を測定したところ、実施例1と同程度の電子放出量が得られた。

#### （実施例3）

SUS304基板を、実施例1の場合と同じ熱CVD装置内に設置し、装置内を1Pa程度の真空にした。その後、水素ガスと一酸化炭素との混合ガスを装置内に導入し、1気圧でガスフローし、電気炉を用いて基板の温度を650℃にし、60分間反応させたところ、グラファイトナノファイバー結晶が成長した。その際の一酸化炭素の濃度は、30vol%であった。熱CVD装置から基板を取り出して観測したところ、実施例1の場合と同様にグラファイトナノファイバーが基板上にカールした状態で成長しており、このグラファイトナノファイバーの構造も、実施例1の場合と同様であることが分かった。

#### 【0021】

次いで、得られたグラファイトナノファイバーを採取し、得られた粉末を市販の配線用銀ペースト（ニラコ社製）に分散・混合し、ペーストを調製した後、印刷法でガラス基板に塗布し、乾燥して電子放出源を作製した。

#### 【0022】

このようにして得られたグラファイトナノファイバーの塗布膜からなる電子放出源の特性を測定したところ、実施例1と同程度の電子放出量が得られた。

#### 【0023】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、特定の構造を有するグラファイトナノファイバーが提供され、これを利用することにより、カーボンナノチューブでは達成できないか、又は達成困難である高電子放出密度、低電界電子放出性能の達成を可能にする炭素系電子放出源（冷陰極源）を作製し、提供することができ、さらにこの炭素系電子放出源を有する、発光体の所望部分の発光を可能とする表示素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

従来技術における代表的な冷陰極源の構成を模式的に示す断面図。

【図 2】

本発明のグラファイトナノファイバーが電極基板上に成膜した状態を模式的に示す断面図。

【図 3】

本発明のグラファイトナノファイバーの電子放出を説明するための模式図。

【図 4】

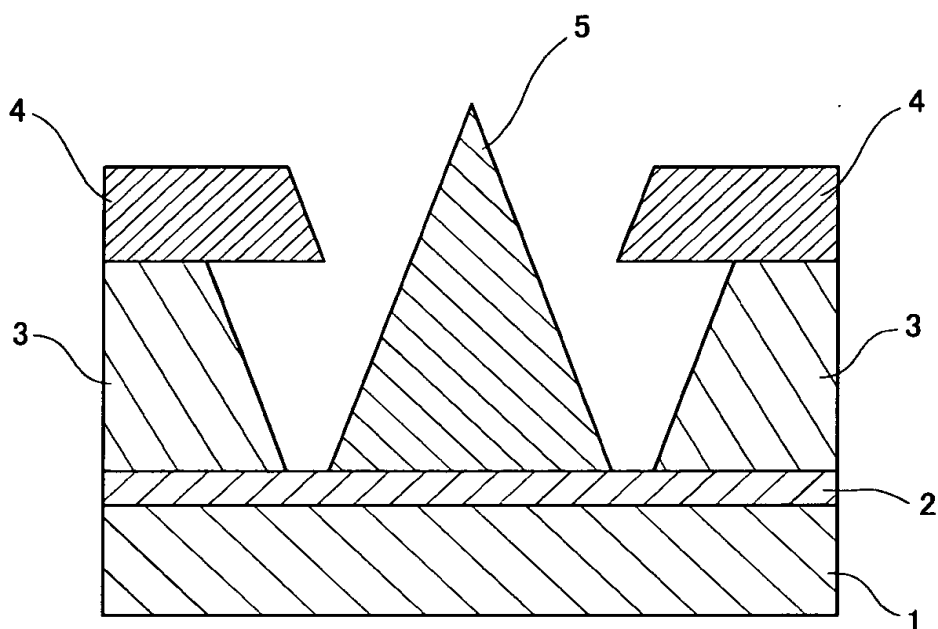
本発明のグラファイトナノファイバーの透過型電子顕微鏡（TEM）写真。

【符号の説明】

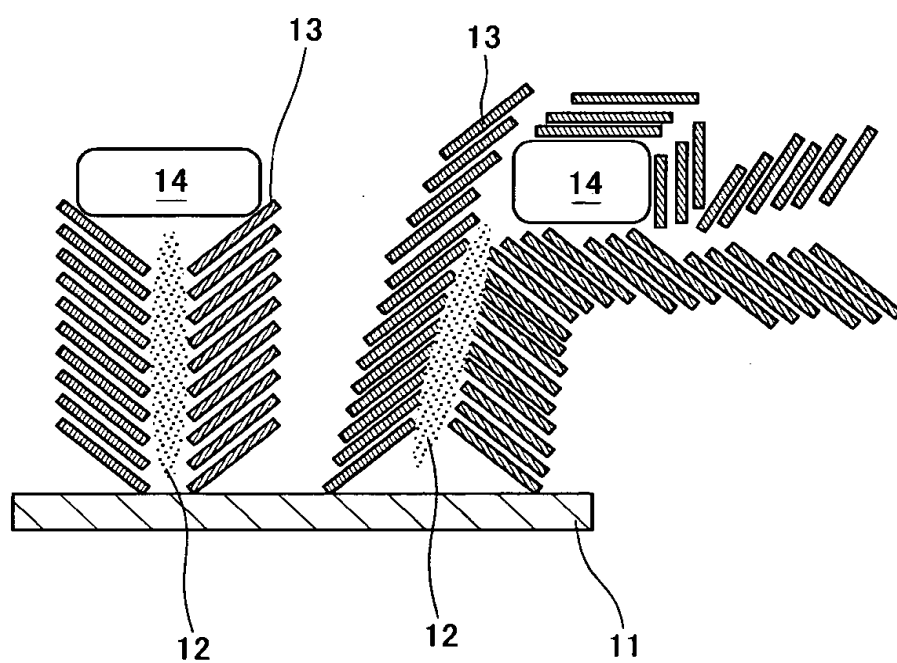
- |                   |            |
|-------------------|------------|
| 1 基板              | 2 電極基板     |
| 3 絶縁物             | 4 ゲート電極    |
| 5 陰極チップ           | 1 1 金属電極基板 |
| 1 2 グラファイトナノファイバー | 1 3 空隙     |
| 1 4 基板金属粒子        |            |

【書類名】 図面

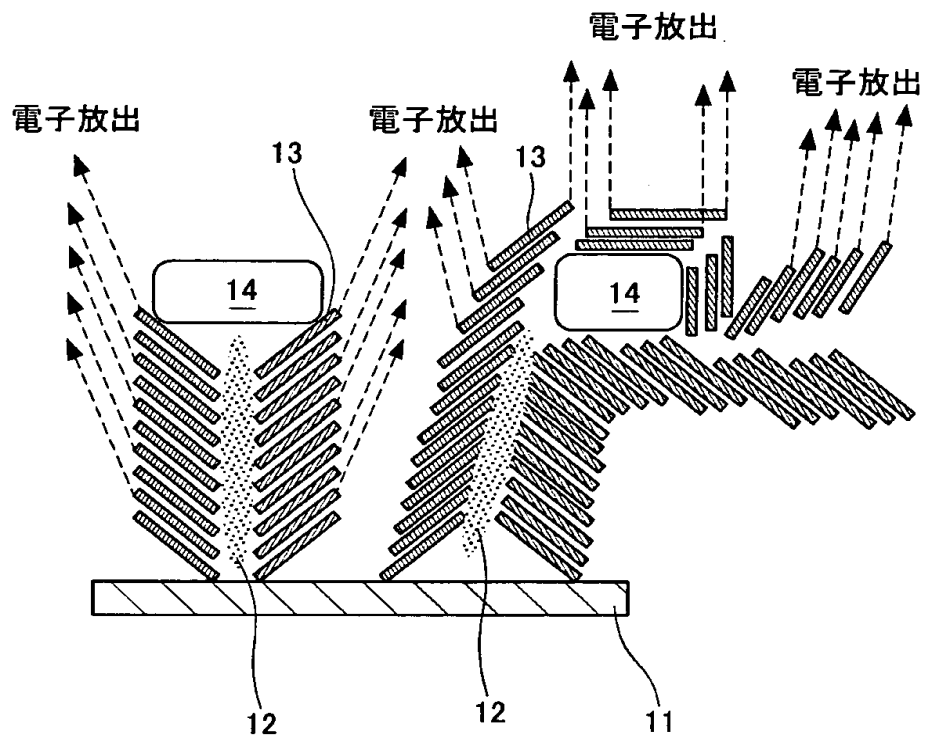
【図 1】



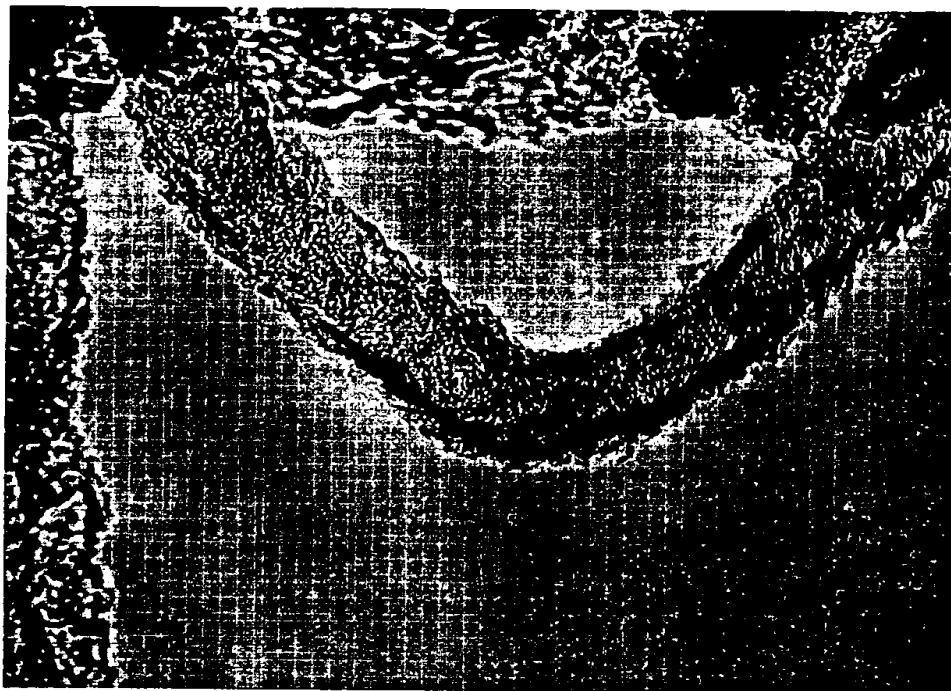
【図 2】



【図 3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】       カーボンナノチューブでは達成できないか、又は達成困難である高電子放出密度、低電界電子放出性能を達成できる陰極材料、該材料からなる電子放出源及びその作製方法、並びに該電子放出源を有する表示素子の提供。

【解決手段】   截頭円錐形状を有するグラファイトナノファイバー結晶が積層されてなる円柱状構造を有するグラファイトナノファイバーであって、その中心に存在する貫通空隙が中空であるか又はアモルファスカーボンで充填されており、直径が10nm～600nmである陰極材料。この材料を電極基板上に炭素膜として設けてなる電子放出源。さらに、この材料からなる炭素膜を発光体と対向配置してなり、発光体の所望部分が発光するように構成する表示素子。

【選択図】     図 2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2000-028001
受付番号	50000127772
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成12年 2月 7日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000231464
【住所又は居所】	神奈川県茅ヶ崎市萩園 2500 番地
【氏名又は名称】	日本真空技術株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100060025
【住所又は居所】	東京都港区新橋 2-16-1 ニュー新橋ビル 703

【氏名又は名称】	北村 欣一
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100082315
【住所又は居所】	東京都港区新橋 2-16-1 ニュー新橋ビル 703 北村特許事務所

【氏名又は名称】	田代 作男
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100092381
【住所又は居所】	東京都港区新橋 2-16-1 ニュー新橋ビル 703 北村特許事務所

【氏名又は名称】	町田 悦夫
----------	-------

【選任した代理人】

【識別番号】	100106105
【住所又は居所】	東京都港区新橋 2 丁目 16 番 1 号 ニュー新橋ビル 703 北村特許事務所

【氏名又は名称】	打揚 洋次
----------	-------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000231464]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地  
氏 名 日本真空技術株式会社